

# ВЕСТНИ БДПУ

Серия 3

---



- \* ФІЗИКА
- \* МАТЭМАТЫКА
- \* ІНФАРМАТЫКА
- \* БІЯЛОГІЯ
- \* ГЕАГРАФІЯ

1

---

2008

TGS в качестве рабочих элементов в пироприменниках.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Wieder, H.H.* External habit modification and ferroelectric properties of TGS / H.H. Wieder, C.R. Parkerson // *J. Phys. and Chem. Solids.* – 1964. – № 2. – Vol. 25. – P. 241–245.
2. *Moravec F.* Single crystals of triglycine sulphate containing palladium / F. Moravec, J. Novotny, J. Strajblova // *Czech. J. Phys.* 1973. – № 8. – Vol. B. 23. – P. 855–862.
3. *Афонская, И.А.* Влияние  $\gamma$ -облучения на диэлектрические свойства кристаллов триглицинсульфата, легированных таллием / И.А. Афонская, Р.В. Корина // *Свойства и структура сегнетоэлектриков* : сб. науч. тр. – Минск, 1980. – С. 98–102.
4. *Bhalla, A.S.* Pyroelectric properties of the alanine and arsenic-doped triglycine sulfate single crystals / A.S. Bhalla, C.S. Fang, Y. Xi,

*E. Cross* // *Appl. Phys. Lett.* – 1983. – № 10. – Vol. 104. – P. 932–934.

5. *Цедрик, М.С.* Измерение параметров качества пироэлектрических материалов импульсным динамическим методом / М.С. Цедрик, Г.А. Заборовский, В.Ф. Гонтарев // *Сегнетоэлектрики*: сб. науч. тр. – Минск, 1986. – С. 101–111.

#### SUMMARY

*At constant thermodynamic parameters (temperature of growth and supersaturation solution) crystals TDS modified by thallium and phosphorus are grown up. Pyroelectric properties of crystals TGSP, TI on the most developed pyramids of growth. Parameters pyroelectric crystals TDSP, TI are determined.*

УДК 548:53

*В.М. Добрянский, О.А. Железнякова,  
С.А. Лебедев, Т.В. Тарасевич*

## ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ КЕРАМИК $Tl_2Ba_2CaCu_2O_{yF_x}$ ( $x=0; 0,1; 0,2$ ), ПОЛУЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ ХОЛОДНОГО ПРЕССОВАНИЯ

**Введение.** В настоящее время актуальной проблемой является определение роли кристаллохимических параметров высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) в повышении температуры перехода в сверхпроводящее состояние ( $T_c$ ). Интерес к оксофторидам вызван тем, что частичное замещение кислорода на фтор приводит к изменению концентрации носителей заряда в  $Cu-O$  плоскостях купратных сверхпроводников, что в конечном итоге определяет сверхпроводящие свойства оксофторидов. Определение взаимосвязи большинства ВТСП характеристик с содержанием носителей заряда обуславливает стремление к поиску критических кристаллохимических параметров, определяющих  $T_c$ . Параболическую зависимость  $T_c$  в зависимости от содержания дырок имеют большинство ВТСП фаз. Тем не менее, содержание дырок является не единственным параметром, определяющим  $T_c$ , так как нет общей зависимости  $T_c$  от их содержания для абсолютно всех ВТСП фаз. Известно [1–2], что  $T_c$  зависит от расстояний  $d(Cu-Cu)$  в  $CuO_2$  плоскости и от  $d(CuO_2-A)$ ,  $CuO_2$  плоскости до соответствующей плоскости катионов А ( $A=Ca, Sr, Ba, Y$  и т. д.). В то же время, средние расстояния  $d(Cu-Cu)$  и  $d(CuO_2-A)$ , определяемые из дифракционных экспериментов, несут информацию о дырочной концентрации ( $p$ ) (расстояние  $d(Cu-Cu)$  уменьшается, а расстояние  $d(CuO_2-A)$  увеличивается

с ростом концентрации дырок). Однако расстояния зависят не только от  $p$ , но и от геометрического фактора (размеры и заряды катионов в остальных слоях). Поэтому зависимость  $T_c$  от кристаллохимических параметров в сверхпроводнике более полно выражается комбинацией таких величин, как  $d(CuO_2-A)$  и  $d(Cu-Cu)$ , которые содержат информацию о дырочной концентрации, размере и заряде катионов А.

Из имеющихся экспериментальных данных следует, что влияние фтора на структуру и электрофизические свойства таллиевых высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) практически не изучено. Исходя из вышесказанного, целью работы является поиск взаимосвязи между кристаллохимическими параметрами и  $T_c$  для таллиевой керамики  $Tl_2Ba_2CaCu_2O_{yF_x}$  ( $x=0; 0,1; 0,2$ ).

**Эксперимент.** Образцы керамики, содержащих таллий, готовились из пероксида бария, дифторида бария и оксидов таллия, меди, кальция. Учет повышенной летучести таллия был произведен добавлением избыточного количества  $Tl_2O_3$  (10 мас. %), так что исходная шихта имела состав:  $1.1 \times Tl_2O_3 + x/2 \times BaF_2 + (2-x/2) \times BaO_2 + 1.0 \times CaO + 2.0 \times CuO$ , где  $x = 0; 0,1; 0,2$ . Предварительное прессование составов осуществлялось при давлении 100 МПа (образцы изготавливались в виде таблеток  $\varnothing 12$  мм и высотой 4–5 мм). Затем таблетки заворачивались во фторопластовую пленку и помещались в контейнер для последующей обработки

в аппарате высокого давления. Диапазон прикладываемого давления составил (1–5) ГПа. Выдержка под давлением составляла 5 мин, при комнатной температуре. После обработки давлением полученные образцы помещались в печь. Синтез образцов проводился в одну стадию на воздухе при температуре 825°C, в течение 3 ч (скорость набора температуры 2,85°C/мин). Для изучения структуры керамик применялся рентгеноструктурный анализ (дифрактометр ДРОН-3М,  $\text{CuK}\alpha$  – монохроматическое излучение, шаг сканирования 0,02°, диапазон сканирования 20°–60°, экспозиция 10 с в каждой точке). Все расчеты проводились с помощью программы QUANTO [3]. Для всех синтезированных образцов были измерены параметры сверхпроводящего перехода резистивным методом (четырёхконтактный метод) на постоянном токе. Чувствительность нуль-индикатора составляла  $5 \times 10^{-9}$  В. Значение температуры перехода в сверхпроводящее состояние ( $T_c$  (10–90%)) определялось как средняя точка отрезка между температурами, соответствующими 10 и 90% сигнала. Ширина перехода также определялась на уровне 10 и 90% сигнала. Температурные исследования электросопротивления и восприимчивости проводились в интервале 77–300 К. Температура контролировалась с точностью  $\pm 0,2$  К.

**Результаты и их обсуждение.** Синтез образцов был проведен при 825°C. Полученные при этой температуре образцы с точки зрения рентгенофазового анализа были однофазными, в то время как однофазность керамических образцов тех же составов, но без применения высокого давления (ВД), достигалась лишь при 840°C [4]. Таким образом, применение ВД на стадии компактирования исходной шихты позволяет снизить температуру синтеза керамики (с 840 до 825°C). Более ранние исследования [4] показали, что величина ширины перехода в сверхпроводящее состояние для образцов, синтезированных без использования ВД, составляла не менее 11 К, в то время как для большинства обработанных ВД керамических образцов эта величина составляет 4–7 К. Так как ширина перехода в сверхпроводящее состояние свидетельствует о качестве образцов, очевидно, что приложение ВД способствует получению более совершенных образцов, которые имеют большую плотность и меньшую дефектность по таллию (поскольку приложение ВД способствует уменьшению степени летучести таллия в ходе синтеза). Температуры перехода в сверхпроводящее состояние ( $T_c$ ) образцов, обработанных ВД, соответствуют значениям температур перехода в сверхпроводящее состояние для образцов, полученных без использования ВД [4]. Отмечено небольшое увеличение значения  $T_c$  с ростом температуры синтеза для всех образцов. Схожая закономерность, видимо, имеет место

с ростом величины прикладываемого давления. Так, для образцов, не содержащих фтор, с ростом величины прикладываемого давления происходит изменение  $T_c$  от 105,1 К (1 ГПа) до 106 К (5 ГПа) при температуре синтеза 825°C. Для выяснения роли кристаллохимических параметров в повышении температуры перехода для уточнения не были взяты образцы, обработанные давлением 5 ГПа, т. к. значения их температур перехода в сверхпроводящее состояние практически не отличались от соответствующих величин образцов, обработанных давлением 2,5 ГПа. Кристаллическая структура керамических образцов системы Tl-2212 уточнялась в рамках пространственной группы I4/mmm. Похожей моделью пользовались авторы в [5–6] (рисунок 1).

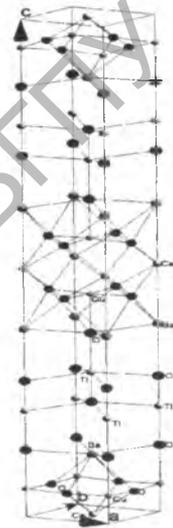


Рисунок 1 – Кристаллическая структура  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ .

В исходной модели предполагалось, что атомы фтора замещают атомы кислорода не в медьсодержащей плоскости, как это предполагалось в некоторых работах, например, в [7], а в позициях O(2), как это было показано авторами в работе [8]. Результаты уточнения приведены в [9]. По результатам уточнения были рассчитаны величины  $J$ ,  $d(\text{Cu}-\text{Cu})$  и  $(D_1+D_2)$  [9]. Анализ результатов уточнения параметров решетки показывает, что с ростом величины высокого давления компактирования от 1 до 2,5 ГПа происходит:

- 1) уменьшение расстояния O3 – O2;
- 2) увеличение расстояния Cu – O2;
- 3) уменьшение расстояния Ca – O1;
- 4) уменьшение расстояния Ba – O3;
- 5) увеличивается расстояние между атомами Ba и медьсодержащей плоскостью.

А с изменением  $x$  от 0 до 0,2:

- 1) уменьшается расстояние между атомами Ba и медьсодержащей плоскостью;
- 2) уменьшение расстояния Ba – O3.

Изменения параметров решетки не всегда адекватно отражают тонкие изменения в структуре, которые, видимо, имеют решающее влияние

на величину температуры перехода. Наибольшему воздействию в связи с изменением величины давления и концентрации фтора подверглись атомы бария, что совпадает с данными, приведенными в [10]. Более того, расстояние  $d(\text{CuO}_2\text{-Ba})$  действительно изменяется с изменением содержания фтора (судя по изменению координаты  $z_{\text{Ba}}$ ). Характер изменения координаты  $z_{\text{Ba}}$  говорит о большем содержании дырок (что согласуется с [2; 10–11]) в образцах с меньшим  $x$  (с ростом  $x$  координата  $z_{\text{Ba}}$  уменьшается, следовательно, содержание дырок уменьшается). Небольшое увеличение  $z_{\text{Ba}}$  с ростом давления от 1 до 2,5 ГПа, вероятно, может свидетельствовать о некотором увеличении содержания дырок с ростом величины давления. В пользу уменьшения числа дырок с увеличением содержания фтора свидетельствует рост расстояний  $d(\text{Cu-Cu})$  (рисунок 2), что согласуется с работой [2].

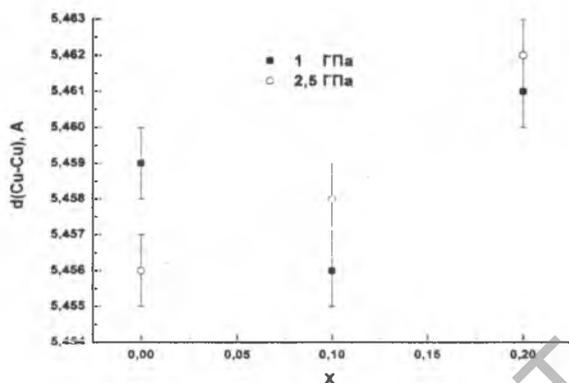


Рисунок 2 – Зависимость расстояния  $d(\text{Cu-Cu})$  от содержания фтора ( $x$ ).

Сдвиг атомов бария от плоскости квадрата купратной сетки связан с необходимостью сохранения равновесных расстояний между атомами бария и атомами кислорода, расположенными в плоскости  $\text{CuO}_2$  и соответствует минимальной потенциальной энергии. Строя в [1–2; 11] зависимость  $T_c$  от отношения  $J$  ( $J=d(\text{Cu-Cu})/(D_1+D_2)$ ) и  $(D_1+D_2)$ , авторы обнаружили, что все ВТСП фазы могут быть разделены только на две группы с присущей зависимостью  $T_c(J)$ : фазы с одним слоем

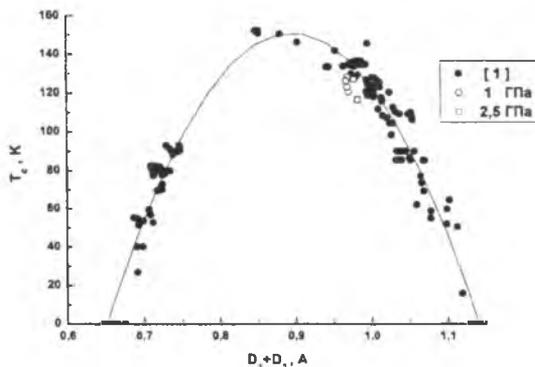


Рисунок 3 – Зависимость температуры перехода в сверхпроводящее состояние от суммы «эффективных» расстояний  $D_1+D_2$ .

$\text{CuO}_2$  и с несколькими слоями. График такой зависимости схож с параболой. Однако более близкая аппроксимация этой зависимости дает уравнение полинома третьей степени (рисунки 3–4).

$J$  растет с ростом размера и заряда катиона  $A$  [2]. Зависимости построены на основе структурных данных 131 соединения (включая Hg-1201, Ti-2201 фазы, имеющие в решетке одну плоскость  $\text{CuO}_2$ , и соединения, имеющие 2–4 плоскости меди, фаз Y-123, 124, 247; Hg-1212, 1213, 1223, 1234, 2212; Ti-1212, 1223, 2212, 2223;  $\text{Pb}_{0,5}\text{Pb}_{0,5}$ -1212, 1223; Hg<sub>0,5</sub>Pb<sub>0,5</sub>-1212 и др.). На графике нанесены точки, рассчитанные по результатам уточнения наших систем (величины  $T_c$  взяты как температуры начала перехода в сверхпроводящее состояние, как и в [1–2; 11]). Как видно из графиков, полученные нами точки хорошо «ложатся» на предложенную зависимость, что, с одной стороны, подтверждает достаточную точность измерения структурных параметров для образцов нашей системы, а с другой стороны, свидетельствует в пользу выбора параметров  $J$  и  $(D_1+D_2)$  для описания зависимости температуры перехода в сверхпроводящее состояние от кристаллохимических параметров. Таким образом, управление изменением расстояний  $\text{Cu-Cu}$  и  $\text{CuO}_2\text{-Ba}$  может явиться одним из способов изменения  $T_c$ .

**Выводы.** Применение высокого давления на стадии компактирования исходной шихты позволяет: 1) снизить температуру синтеза керамики  $\text{Ti}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y\text{F}_x$  ( $x=0; 0,1; 0,2$ ) с  $840^\circ\text{C}$  (для образцов, необработанных высоким давлением [4]) до  $825^\circ\text{C}$ ; 2) получить более совершенные образцы (по сравнению с образцами, полученными без использования высокого давления), имеющие большую плотность и меньшую ширину перехода (4–7 К); 3) с ростом содержания фтора в системе  $\text{Ti}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y\text{F}_x$  ( $x=0; 0,1; 0,2$ ) происходит уменьшение носителей заряда (дырок), что сказывается на величине температуры перехода в сверхпроводящее состояние. Управление изменением расстояний  $\text{Cu-Cu}$  и  $\text{CuO}_2\text{-Ba}$  может явиться одним из способов изменения  $T_c$ .

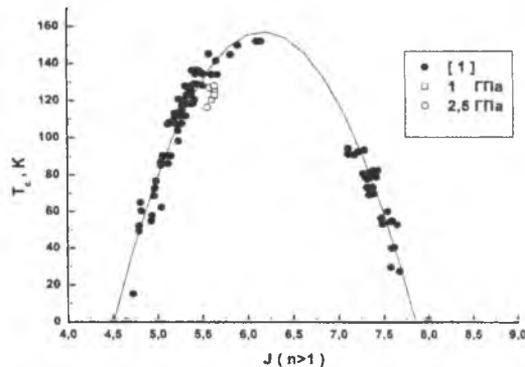


Рисунок 4 – Зависимость температуры перехода в сверхпроводящее состояние от  $J$ .

ЛИТЕРАТУРА

1. Volkova, L.M. Journal of Superconductivity: Incorporating Novel Magnetism / L.M. Volkova, S.A. Polyshchuk, S.A. Magarill, F.E. Herbeck. – 2003. – № 6. – Vol.16. – P. 937–939.
2. Volkova, L.M. Journal of Superconductivity: Incorporating Novel Magnetism / L.M. Volkova, S.A. Polysgchuk, F.E. Herbeck. – 2000. – № 4. – Vol.13. – P. 583–586.
3. Altomare, A. J.Appl.Cryst / A. Altomare, M.C. Burla, C. Giacovazzo. – 2001. – Vol.34. – P. 392–397.
4. Акимов, А.И. Влияние легирования фтором на фазообразование и сверхпроводящие свойства  $Tl_2Ba_2CaCu_2O_y F_x$  ( $0 \leq x < 0,15$ ) / А.И. Акимов, С.А. Лебедев // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2005. – № 11. – С. 61–67.
5. Michel, C. Journal of Solid State Chemistry / C. Michel, C. Martin, M. Hervieu. – 1992. – Vol.96. – P. 271–286.
6. Shimakawa, Y., Physica C / Kubo, Y., Manako, T. et al. – 1988. – Vol.156. – P. 97–102.
7. Faiz, M. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena / M. Faiz, N.M. Hamdan. – 2000. – Vol.107. – P. 283–291.
8. Akimov, A.I. Physica C. / V. Ksenofontov, S.A. Lebedev and T.M. Tkachenka. – 2006. – 443. – P. 29–32.

9. Акимов, А.И. Уточнение кристаллической структуры керамик  $Tl_2Ba_2CaCu_2O_y F_x$  ( $x=0; 0,1; 0,2$ ), полученных с использованием высокого давления / А.И. Акимов, С.А. Лебедев // Огнеупоры и техническая керамика. – 2007. – № 6. – С. 3–9.
10. Волкова, Л.М. Неорганические материалы / Л.М. Волкова, С.А. Полищук, С.А. Магарилл, А.Н. Соболев. – 2000. – № 9. – Т. 36. – С. 1100–1110.
11. Volkova, L.M. Journal of Structural Chemistry / L.M. Volkova, S.A. Polysgchuk, S.A. Magarill, A.N. Sobolev, F.E. Herbeck. – 2001. – № 2. – Vol.42. – P. 239–243.

SUMMARY

The method of manufacture oxyfluorides of thallium-based HTSC  $Tl_2Ba_2CaCu_2O_y F_x$  ( $x=0; 0,1; 0,2$ ) using high pressure cold pressing was developed. The hole concentration is decreased with increasing of fluorine content. The crystal structure refinement of ceramic  $Tl_2Ba_2CaCu_2O_{8-x/2}F_x$  ( $0; 0,1; 0,2$ ) was performed. The distances between Cu atoms and distances from  $CuO_2$  to Ba atoms depend on fluorine content. Checking of changing such distances is one of the methods of controlling the magnitude of critical temperature.

# Методыка выкладання

УДК 53(07)

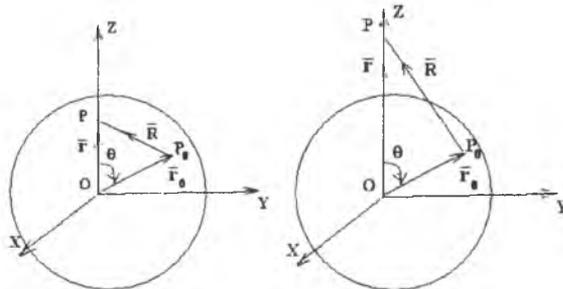
У.М. Туняк

## КУРС ЕЛЕКТРАДИНАМІКІ: ДА ВИЗНАЧЕННЯ ПОЛЯ СФЕРИЧНОЙ АБАЛОНКІ

**Уводзіны.** Вышэйадзначаная задача для гравістатычнага і электростатычнага палёў істараычна паходзіць ад славагай тэарэмы Ньютана [1–2] аб супадзенні вонкавага гравітацыйнага поля тонкай сферічнай абалонкі з полем пунктавай часцінкі, якая размяшчаецца ў цэнтры абалонкі. Падлікі поля абалонкі па прынцеіпе суперпазіцыі палёў выконваюцца ў шэрагу вучэбна-метадычных прац [3–4]. На нашу думку, у гэтых працах два недахопы: 1. Не выкарыстоўваецца ў яўным выглядзе паняцце сферічнай сістэмы каардынат  $r, \theta, \phi$  [5]. Тым самым ускладняецца рашэнне дадзенай канкрэтнай задачы і студэнты не навучацца карыстацца такой зручнай матэматычнай прыладай, як сферічныя каардынаты; 2. Пры падліку сумарнага поля робіцца не вельмі ўдалы выбар зменнай інтэгравання, што таксама ўскладняе атрыманне канчатковага выніку. Гэты артыкул утрымлівае просты, вольны ад такіх недахопаў, разлік электростатычнага поля зараджанай абалонкі на падставе прынцеіпу суперпазіцыі электронапружанасцей і патэнцыялаў.

**Асноўныя вынікі.** Цэнтр абалонкі супадае з пачаткам каардынат  $O$ , яе радыус  $a$ , шчыль-

насць зараду на абалонцы  $\rho_0 = \text{const}$ . Вызначым спачатку поле абалонкі ў пункце назірання  $P(\vec{r})$ , які знаходзіцца на восі  $OZ$  (рысункі 1–2).



Рысунак 1 – Вонкавае поле. Рысунак 2 – Унутранае поле.

Падзелім паверхню абалонкі на бясконца малыя пляцоўкі. Яны ўзнікаюць пры перасячэнні пары бясконца блізкіх мерыдыянаў і пары бясконца блізкіх паралелей. Можам паказаць, што плошча такой бясконца малай пляцоўкі  $dS = a^2 \sin \theta d\theta d\phi$  [5]. З прычыны мізэрнасці  $dS$  кожную такую пляцоўку можна разглядаць як беспамерны матэматычны пункт  $P_0$  з радыус-вектарам  $\vec{r}_0 = a \vec{e}_r$ , дзе  $\vec{e}_r = \vec{e}_x \sin \theta \cos \phi + \vec{e}_y \sin \theta \sin \phi + \vec{e}_z \cos \theta$  (1)